

20.1.2005

PA 1240145

# THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

October 26, 2004

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/534,114

FILING DATE: January 05, 2004

By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS



T. LAWRENCE  
Certifying Officer

BEST AVAILABLE COPY

**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

**INVENTOR(S)**

Given Name (first and middle [if any])	Family Name or Surname	Residence (City and either State or Foreign Country)	
Hiromoto OHNO		Kawasaki	Japan

☐ Additional inventors are being named on the \_\_\_\_\_ separately numbered sheet(s) attached hereto
**TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)**

PURIFICATION METHOD AND PRODUCTION PROCESS OF 1,1-DIFLUOROETHANE

**CORRESPONDENCE ADDRESS**

Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:

WASHINGTON OFFICE

**23373**

CUSTOMER NUMBER

**ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)**

- Specification  
(Japanese language) ☒ Number of Pages seven (7) ☐ CD(s), Number \_\_\_\_\_
- ☐ Drawing(s) Number of Sheets \_\_\_\_\_ ☐ Other (specify) \_\_\_\_\_
- ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

**METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

- ☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.
- ☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.
- ☐ The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.

FILING FEE  
AMOUNT (\$)

\$160.00

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
- ☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are: \_\_\_\_\_

Respectfully submitted,

SIGNATURE Bruce E. KramerDATE January 5, 2004TYPED or PRINTED NAME Bruce E. KramerREGISTRATION NO. 33,725TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P79242**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】 明細書

【発明の名称】 1, 1-ジフルオロエタンの精製方法および製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は1, 1-ジフルオロエタンの精製方法および製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 1-ジフルオロエタン ( $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ ) は、例えば低温用冷媒やエッチングガスとして注目されている。

【0003】

1, 1-ジフルオロエタンの製造方法や精製方法としては、従来より次のような方法が知られている。例えば、

(1) 塩素化フッ素化炭化水素を触媒の存在下、水素で還元して製造する方法（特開平7-126197号）、

(2) 不純物として含まれる不飽和化合物を銅、コバルト、銀、マグネシウム等の酸化物と反応させる方法（ヨーロッパ特許出願公開第0370688号）等が知られている。

【0004】

例えば、一般的な製法である1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素をフッ素化触媒の存在下に反応させる方法や上記の(1)の方法を用いて製造された $\text{CH}_3\text{CHF}_2$  ( $\text{HFC}-152\text{a}$ ) は、ハイドロカーボン ( $\text{HC}$ ) 類、ハイドロクロロカーボン ( $\text{HCC}$ ) 類、クロロフルオロカーボン ( $\text{CFC}$ ) 類、ハイドロクロロフルオロカーボン ( $\text{HCFC}$ ) 類、ハイドロフルオロカーボン ( $\text{HFC}$ ) 類の飽和化合物や不飽和化合物等の様々な不純物を含んでいる。

【0005】

純度の高い $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ を得るためには、これらの不純物をできる限り除去する必要がある。特に、含塩素化合物であるハイドロクロロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン等は高純度化するという他の、オゾン層の破壊を防止するという観点から、通常の蒸留では分離が困難な化合物でも精製して純度を上げる必要がある。前記の不純物の中には、 $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ と共沸混合物や共沸様混合物を形成し、 $\text{CH}_3\text{CHF}_2$ と分離することが困難な化合物もある。また、(1)の方法は塩化水素が生成するため、触媒の寿命が短くなる。

【0006】

また、1, 1-ジフルオロエタンの精製方法としては前述の(2)の方法等が提案されている。しかしながら、(2)の方法は酸化された生成物を除去する工程が必要となる。

【0007】

【特許文献1】 特開平7-126197号公報

【特許文献2】 ヨーロッパ特許出願公開第0370688号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような背景の下において、低温用冷媒やエッチングガスとして使用する1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和化合物の含有量を低減させるための工業的に有利な精製方法および製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とフッ化水素とを含有する粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類の含有量を低減させる方法を用いることにより前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

すなわち、本発明は、例えば、以下の【1】～【6】に示される1, 1-ジフルオロエタンの精製方法および製造方法に関する。

## 【0011】

【1】不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とフッ化水素とを含有する粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類の含有量を低減させることを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

## 【0012】

【2】分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類が、エチレン、フルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、塩化ビニルおよび二塩化ビニリデンから選ばれる上記【1】に記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

## 【0013】

【3】粗1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物の総量が1 vol%以下である上記【1】または【2】に記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

## 【0014】

【4】フッ素化触媒がCu、Mg、Zn、Pb、Cr、Al、In、Bi、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含み、接触温度が100～350℃である上記【1】～【3】のいずれかに記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

## 【0015】

【5】以下の工程を含むことを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの製造方法。

## 【0016】

(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび／または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程、

(2) 工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を第1蒸留塔に導入して、塔頂より主として塩化水素を分離し、中段より少量のフッ化水素を含む1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび／または1-クロロ-1-フルオロエタンを分離して反応工程に循環させる工程、および

(3) 工程(2)で得られたサイドカット留出分(粗1, 1-ジフルオロエタン)を気相状態でフッ素化触媒と接触させる工程。

## 【0017】

【6】以下の工程を含むことを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの製造方法。

## 【0018】

(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび／または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程、

(2) 工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を第1蒸留塔に導入して、塔頂より主として塩化水素を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロエタンおよび／または1-クロロ-1-フルオロエタンを分離する工程、

(3) 工程(2)で得られた塔底留出分を第2蒸留塔に導入し、塔頂より主としてフッ化水素を含む粗1, 1-ジフルオロエタンを分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび／または1-クロロ-1-フルオロエタンを分離して反応工程に循環させる工程、

(4) 工程(3)で得られた塔頂留出分である主としてフッ化水素を含む粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させる工程、および

(5) 工程(4)で得られた反応物中よりフッ化水素を回収する工程

## 【発明の効果】

## 【0019】

本発明によれば、1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和不純物の含有量を低減させて、低温用冷媒やエッチングガスとして有利に使用することのできる1, 1-ジフルオロエタンを得るための工業的に有利な精製方法および製造方法を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

以下、本発明について詳しく説明する。

## 【0021】

前述したように、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2$ の製造方法としては、例えば、1) 塩素化フッ素化炭化水素を触媒の存在下に水素で還元して製造する方法、2) 1, 1-ジクロロエタンや1-クロロ-1-フルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ素化する方法等が知られている。これらの方法を用いて $\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2$ を製造すると、一般的に行なわれる蒸留操作等の精製を行った場合であっても、 $\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2$ と分離することが困難な不純物が含まれる。これらの不純物としては、例えば、ハイドロカーボン（HC）類、ハイドロクロカーボン（HCC）類、クロロフルオロカーボン（CFC）類、ハイドロクロフルオロカーボン（HCFC）類やハイドロフルオロカーボン（HFC）類の飽和化合物や不飽和化合物が挙げられ、これらの不純物をできる限り除去して高純度化する必要がある。

## 【0022】

本発明の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法は、不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とフッ化水素とを含有する粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類を低減させることを特徴とする。

## 【0023】

また本発明の1, 1-ジフルオロエタンの製造方法は、以下の如き2つの方法がある。

## 【0024】

第1の方法は、(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび／または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とを、例えば、三価の酸化クロムを主成分とするフッ素化触媒の存在下に、反応温度150～350℃で反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程を含む。得られた生成物中には、目的物である1, 1-ジフルオロエタンの他に、塩化水素、未反応のフッ化水素、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンや不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物、飽和化合物等が含まれる。(2) 前記工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物は、第1蒸留塔に導入される。第1蒸留塔では、塔頂より主として低沸分の塩化水素が分離され、これは別の用途に再利用される。蒸留塔の中段より上の段から少量のフッ化水素、炭素原子2個を含む飽和化合物、不飽和化合物の少なくとも一部を含む1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分が分離され、抜き出される。一方、塔底からは主として高沸分であるフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンや1-クロロ-1-フルオロエタンが分離されて抜き出され、反応工程に循環され、再利用される。(3) 前記工程(2)で分離され、抜き出されたサイドカット留出分（粗1, 1-ジフルオロエタン）には、少量のフッ化水素、不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物が含まれる。これには前述のように公知の蒸留操作では分離が困難な化合物が含まれるため、フッ素化触媒の存在下に、気相状態でフッ素化反応を行ない、不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物を飽和化合物に変換する。粗1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不純物である分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物の総量は1vol%以下であるのが好ましく、0.5vol%以下であるのが更に好ましい。不飽和化合物の総量が1vol%を超えると、反応器が大きくなる、反応温度を高くする必要がある等の理由により経済的でない。また、粗1, 1-ジフルオロエタン中には塩化水素が含まれることがあるが、塩化水素は1vol%以下であるのが好ましい。粗1, 1-ジフルオロエタンと接触させるフッ

素化触媒としては、周期表の1B族、2A族、2B族、4B族、5A族、5B族、6A族、7A族および8族の金属の化合物で、Cu、Mg、Zn、Pb、Cr、Al、In、Bi、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む触媒が好ましく、例えば、(i)三価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒、または(ii)CrおよびCu、Mg、Zn、Pb、Al、In、Bi、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む担持型触媒であることが好ましい。かかる触媒の原料としては、これらの金属、金属酸化物または塩などを用いることができる。

#### 【0025】

また、担持型触媒に使用できる担体としては、アルミナ、フッ化アルミナまたは活性炭を用いることができる。

#### 【0026】

三価の酸化クロムを主成分とする触媒(1)の調製例としては、例えば、クロムの金属塩の水溶液中にアンモニア等の塩基性物質を滴下して水酸化クロムを沈殿させた後、沈殿を洗浄し、濾過し、乾燥して得られる水酸化クロムを成型した後、更に窒素等の不活性ガスの存在下で加熱処理をすることにより調製することができる。得られた触媒は、反応に使用する前段で、例えば、公知の方法であるフッ化水素によるフッ素化処理(触媒の活性化)を実施することが好ましい。触媒と接触させる温度は120~350℃が好ましく、150~250℃がより好ましい。接触させる温度が350℃より高いと触媒寿命が短くなり、また副生物の種類や量が増加する等、好ましくない。フッ化水素と不飽和化合物のモル比は1以上であることが好ましく、フッ化水素を新たに添加して反応させてもよい。

#### 【0027】

1, 1-ジフルオロエタンを製造する第2の方法は、(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とを、例えば、三価の酸化クロムを主成分とするフッ素化触媒の存在下に、反応温度150~350℃で反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程を含む。得られた生成物中には、目的物である1, 1-ジフルオロエタンの他に、未反応のフッ化水素、塩化水素、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンや不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物、飽和化合物等が含まれる。(2)前記工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物は、第1蒸留塔に導入される。第1蒸留塔では、塔頂より主として塩化水素が分離されて抜き出され、これは別の用途に再利用される。一方、塔底からは主として、1, 1-ジフルオロエタン、フッ化水素、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンや不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物、飽和化合物が分離され、抜き出される。(3)工程(2)で得られた塔底留出分は第2蒸留塔に導入され、塔頂より主として少量のフッ化水素、炭素原子2個を含む不飽和化合物を含む粗1, 1-ジフルオロエタンが分離され、抜き出され、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンが分離され、抜き出されて反応工程(1)に循環される。(4)工程(3)で得られた塔頂留出分は前述した第1の方法と同様な操作、条件でフッ素化反応処理(精製)に付される。(5)工程(4)で得られた反応物中には未反応のフッ化水素が含まれるため、反応物中よりフッ化水素の回収あるいは除去が必要となる。フッ化水素の回収方法としては、例えば、水を用いる方法等が好ましく、除去方法としては、アルカリ水溶液と接触させる方法や精製剤と接触させる方法等が好ましい。未反応のフッ化水素が多い場合には、水による回収、再利用を行うのが好ましく、少ない場合はアルカリ水溶液や精製剤との接触による除去を行うのが好ましい。精製剤としては、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミン酸のアルカリ金属塩およびテトラアルキルアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種と炭素質固体材料からなるものが好ましい。フッ化水素を除去後の主として1, 1-ジフルオロエタンからなる反応物は、例えば、ゼオライト等の脱水剤と接触させられた後、精製工程に導入され、低沸成分(例えば、酸素、窒素、二酸化炭素等)がカットされ、次いで高沸成分(例えば、反応生成物である1-クロロ-1-フルオロエタン等)が除去され、高純度な1, 1-ジフルオロエタンが回収される。

## 【実施例】

## 【0028】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

## 【0029】

## 実施例1

粗1, 1-ジフルオロエタンの調製例1 (原料例1)

触媒 (三価の酸化クロムを主成分とする) が充填されているインコネル製反応器に1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素を導入し、反応温度200℃で反応させ、主として1, 1-ジフルオロエタン、塩化水素および未反応のフッ化水素を主成分とする反応ガスを第1蒸留塔に導入して、塔頂より主として低沸分である塩化水素を分離し、蒸留塔の中段より上の段から粗1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分を分離し、抜き出した。得られた粗1, 1-ジフルオロエタンは次のような組成であった。

## 【0030】

CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	99.1938	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	0.0004
CH <sub>2</sub> =CHF	0.0019	CH <sub>2</sub> =CClF	0.0005
CH <sub>2</sub> =CHCl	0.0018	CF <sub>3</sub> CHClF	0.0002
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.0002	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0.0004
HCl	0.2188	HF	0.5820

単位: vol%

## 実施例2

粗1, 1-ジフルオロエタンの調製例 (原料例2)

触媒 (三価の酸化クロムを主成分とする) が充填されているインコネル製反応器に1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素を導入し、反応温度250℃で反応させ、主として1, 1-ジフルオロエタン、塩化水素および未反応のフッ化水素を主成分とする反応ガスを第1蒸留塔に導入して、塔頂より主として低沸分である塩化水素を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンを分離し、第2蒸留塔に導入した。第2蒸留塔の塔頂より1, 1-ジフルオロエタンを主成分とする粗1, 1-ジフルオロエタンを得た。塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび1-クロロ-フルオロエタンを分離し、前記の反応工程に再循環した。得られた粗1, 1-ジフルオロエタンは次のような組成であった。

## 【0031】

CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	99.7098	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	0.0002
CH <sub>2</sub> =CHF	0.0011	CH <sub>2</sub> =CClF	0.0010
CH <sub>2</sub> =CHCl	0.0008	CF <sub>3</sub> CHClF	0.0002
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.0001	CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	0.0002
HCl	痕跡量	HF	0.2866

単位: vol%

## 実施例3

触媒の調製例 (触媒例1)

10Lの容器に純水0.6Lを入れて攪拌し、この中に純水1.2Lに452gのCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oと42gのIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O (nは約5)を溶かした溶液と、0.31Lの28%アンモニア水とを、反応液のpHが7.5~8.5の範囲内になるように、2種の水溶液の流量をコントロールしながら約1時間かけて滴下した。得られたスラリーを濾別し、濾別した固形物を純水でよく洗浄した後、120℃で12時間乾燥した。乾燥した固形物を粉碎後、黒鉛と混合し、打錠成型器によってペレットを作製した。

## 【0032】

このペレットを窒素気流下、400℃で4時間焼成して触媒前駆体とした。次に、触媒前駆体をインコネル製反応器に充填し、フッ化水素を用いて350℃でフッ素化処理 (触

媒の活性化)を行ない、触媒を調製した。

【0033】

実施例4

触媒の調製例(触媒例2)

塩化クロム( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 191.5gを純水132mLに投入し、湯浴上で70~80℃に加熱して溶解した。溶液を室温まで冷却後、活性アルミナ(日揮ユニバーサル(株)NST-7)400gを浸漬して、アルミナに触媒液を全量吸収させた。次いで、触媒液で濡れた状態のアルミナを90℃の湯浴上で乾燥し、乾固した。乾固した触媒を空気循環型の熱風乾燥器内で110℃で3時間乾燥し、乾燥触媒をSUS製容器に充填し、空気流通下に400℃まで昇温して、触媒前駆体を作製した。触媒のフッ素化処理(触媒の活性化)を実施例3と同様な手順、条件で実施し、触媒を調製した。

【0034】

実施例5

触媒の調製例(触媒例3)

実施例4に第2成分として塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )16.6gを添加した以外は、実施例4と同様な手順、操作で実施し、触媒を調製した。

【0035】

実施例6

内径1インチ、長さ1mのインコネル600型反応器に実施例3で得られた触媒(触媒例1)80mLを充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を160℃とし、実施例1で得られた粗1,1-ジフルオロエタン(原料例1)を10NL/hの流速で供給し、窒素ガスの供給を停止し、2時間後に反応器出口ガスをアルカリ水溶液で酸分除去し、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0036】

$\text{CH}_3\text{CHF}_2$	99.9966	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0.0001
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	0.0001	$\text{CH}_2=\text{CClF}$	0.0001
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	痕跡量	$\text{CF}_3\text{CHClF}$	0.0002
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.0005	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	痕跡量
$\text{CH}_3\text{CClF}_2$	0.0004	$\text{CH}_3\text{CHClF}$	0.0017
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0003		

単位: vol %

上記の結果から明らかなように、炭素原子2個を含む不飽和化合物はその約94%が飽和化合物に転化された。

【0037】

実施例7

内径1インチ、長さ1mのインコネル600型反応器に実施例4で得られた触媒(触媒例2)100mLを充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を200℃とし、フッ化水素を2NL/hrで供給しながら、次いで実施例2で得られた粗1,1-ジフルオロエタン(原料例2)を10NL/hrで供給し、その後、窒素ガスの供給を停止し、3時間後に出口ガスをアルカリ水溶液で酸分除去し、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0038】

$\text{CH}_3\text{CHF}_2$	99.9984	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	0.0001
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	0.0001	$\text{CF}_3\text{CHClF}$	0.0001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.0003	$\text{CH}_3\text{CClF}_2$	0.0009
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0001		

単位: vol %

上記の結果から明らかなように、不飽和化合物はその約94%が飽和化合物に転化された。

【0039】



上記のアルカリ水溶液通過後のガスをゼオライトで脱水処理し、耐圧容器に冷却しながら捕集し、第三蒸留塔に導入し、塔頂より低沸留出分をカットし、塔底留出分を第4蒸留塔に導入し、塔頂より1, 1-ジフルオロエタンを回収し、ガスクロマトグラフで分析したところ99.999 vol%以上の純度を有し、不飽和化合物は2 vol ppm以下であった。

【0040】

実施例8

実施例5で得られた触媒（触媒例3）100 mLを充填した以外、実施例7と同様な操作、条件で反応を行ない出口ガスをアルカリ水溶液で酸分除去し、ガスクロマトグラフで分析したところ、次のような組成を有していた。

【0041】

CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	99.9985	CH <sub>2</sub> =CHF	0.0001
CH <sub>2</sub> =CHCl	0.0002	CF <sub>3</sub> CHClF	0.0001
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	0.0002	CH <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>	0.0008
CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> F	0.0001		

単位: vol%

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明は、1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和不純物の含有量を低減させて、低温用冷媒やエッチングガスとして有利に使用することのできる1, 1-ジフルオロエタンを得るのに有用である。

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016690

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US  
Number: 60/534,114  
Filing date: 05 January 2004 (05.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**